

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-139862  
(43)Date of publication of application : 17.05.2002

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 2000-336304 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
(22)Date of filing : 02.11.2000 (72)Inventor : HONMA AKIRA

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner capable of giving an image having no fog and high printing density even when the number of printed sheets is increased in various environments, particularly at high temperature and high humidity.

**SOLUTION:** An external additive containing fine silica particles (A) made hydrophobic with a siloxane compound and having 5–30 nm number average particle diameter of primary particles is added to colored particles to obtain the objective electrostatic charge image developing toner. The amount of the siloxane compound extracted from the fine silica particles by tetrahydrofuran is ≤1 wt.%.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-139862

(P2002-139862A)

(43)公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup> G 0 3 G 9/08	識別記号 3 7 5 3 1 1 3 7 2	F I G 0 3 G 9/08	テ-マコード*(参考) 3 7 5 2 H 0 0 5 3 1 1 3 7 2
--	---------------------------------	---------------------	--

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-336304(P2000-336304)	(71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日 平成12年11月2日 (2000.11.2)	(72)発明者 本間 彰 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内 F ターム(参考) 2H005 AA08 AA11 AA15 CA04 CA12 CB13 EA05 EA07

(54)【発明の名称】 静電荷像現像トナー

(57)【要約】

【課題】 様々な環境、特に高温高湿下において、印字枚数が増加してもカブリがなく、印字濃度が高い画像を得ることができるトナーを提供すること。

【解決手段】一次粒子の個数平均粒径 5~30 nm、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)を含有する外添剤を、着色粒子に添加して静電荷像現像トナーを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5～30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項2】 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5～30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)、及び一次粒子の個数平均粒径30～100nmのシリカ微粒子(B)を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項3】 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5～30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)、及び平均粒径0.1～0.5μmの有機微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項4】 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5～30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)、一次粒子の個数平均粒径30～100nmのシリカ微粒子(B)及び平均粒径0.1～0.5μmの有機微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項5】 着色粒子が、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った値(球形度( $S_c/S_r$ ))が1～1.3であるコア/シェル粒子であることを特徴とする請求項1～4記載の静電荷像現像トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。特に、紙やOHP等の転写材に転写した場合でもカブリ、カスレ及びフィルミングのないトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、まず、トナーにより現像され、次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。トナーとしては、一般に、結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、

分級することにより着色粒子を得る粉碎トナー、結着樹脂原料である重合性单量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させ、所定温度まで加温して重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る懸濁重合トナー、乳化重合により得た極性基を含有する結着樹脂の粒子と、着色剤並びに帯電制御剤を含有してなる粒子と、結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより着色粒子を得る乳化重合トナーが使用されている。

【0003】近年、より高画質であること、高温高湿や低温低湿などの劣悪な環境下でも安定した画質を与えることなど画質の向上に関する要望は益々高くなり、トナーに対する品質の向上が要求されている。こうした要求に対して、結着樹脂の設計や、帯電制御剤や離型剤などの機能性成分を含有させることが提案されているほか、得られた着色粒子に、有機又は無機の微粒子のような外添剤を添加して、トナーの画質向上を図る提案もある。上記の無機微粒子の中でもシリカ微粒子、特に粒子表面を疎水化処理したシリカ微粒子が、コストおよびトナー物性に与える効果の面から多用されている。

【0004】例えば、特開昭46-5782号公報には、炭素数1～3の有機基を有する(具体的には、ジメチルジクロルシラン等で処理された)シリカ微粒子が、特開昭55-120041号公報には、トリメチルシリル基で処理されたシリカ微粒子が、特開昭58-132757号公報には、炭素原子数が5以上の飽和若しくは不飽和の脂肪族有機基又は少なくとも1つの炭化水素環を有する炭素原子数が8以上の有機基を有する(具体的には、ジヘキシルジクロルシラン等で処理された)シリカ微粒子が、特開平4-231318号公報には、フッ素含有のシランカップリング剤で処理された(具体的には、 $\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CH)}_2-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ 等)シリカ微粒子が開示されている。しかしながら、これらのシリカ微粒子をトナーに外添剤として添加しても、カブリが多く、特に高温高湿下においては十分な画像を得ることができなかつた。

【0005】一方、特開昭59-45457号公報には、シランカップリング剤(具体的には、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン)で処理した後に、更にシリコーンオイル(具体的には、ジメチルシリコーンオイル)で処理したシリカ微粒子が、特開昭61-277964号公報には、シリコンオイル(具体的には、ジメチルシリコンオイル等)で処理された疎水化度90%以上のシリカ微粒子が開示されている。しかしながら、カブリに対するある程度の改善効果は見られるが、印字枚数が増加すると、カブリの発生を抑える効果が小さくなり、画質の低下が見られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、様々な環境、特に高温高湿下において、印字枚数が増加してもカブリがなく、高い印字濃度の画像を得ることができることにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定範囲の粒径を有し、特定粒径で、テトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物の少ない、シロキサン化合物で処理されたシリカ微粒子を外添剤として用いることで、上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成することに至った。

【0008】かくして、本発明によれば、(1) 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5~30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー、

(2) 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5~30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)、及び一次粒子の個数平均粒径30~100nmのシリカ微粒子(B)を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー、(3) 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5~30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)、及び平均粒径0.1~0.5μmの有機微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー、(4) 着色粒子と外添剤とを含有し、該外添剤が一次粒子の個数平均粒径5~30nmであり、且つテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)、一次粒子の個数平均粒径30~100nmのシリカ微粒子(B)及び平均粒径0.1~0.5μmの有機微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー、(5) 着色粒子が、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S<sub>c</sub>)を粒子の実質投影面積(S<sub>r</sub>)で割った値(球形度(S<sub>c</sub>/S<sub>r</sub>))が1~1.3であるコア/シェル粒子であることを特徴とする(1)~(4)記載の静電荷像現像トナー、が提供される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明の静電荷像現像トナーは着色粒子と外添剤とを含有する。着色粒子は、着色剤及び結着樹脂を含有してなる。

【0010】本発明に使用される着色粒子は、例えば、結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制

10

20

30

40

50

御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより着色粒子を得る粉碎法や、結着樹脂原料である重合性单量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させ、所定温度まで加温して重合を開始し、重合終了後に濾過、洗净、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る懸濁重合法や、乳化重合や懸濁重合により得た結着樹脂の粒子と、着色剤並びに帯電制御剤を含有してなる粒子とを、結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより着色粒子を得る会合法や、親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相、その後乾燥することにより着色粒子を得る転相乳化法等により製造することができるが、ドット再現性の良好な画質を与えるトナーを得る観点から、懸濁重合法により得られたトナーを使用することが好ましい。また、着色粒子は異なる重合体を組み合わせて得られるカプセル構造(以下、コア/シェル構造ということがある。)にすることもできる。

【0011】着色粒子の粒径は、体積平均粒径(d<sub>v</sub>)が3~12μm、好ましくは4~10μmであり、体積平均粒径と個数平均粒径(d<sub>n</sub>)の比(d<sub>v</sub>/d<sub>n</sub>)が1~1.3の範囲のものであるのが望ましい。

【0012】結着樹脂の具体例としては、従来からトナーに広く用いられている樹脂類、例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは混

合して使用できる。

【0013】結着樹脂を製造するために用いられる好ましい重合性単量体として、モノビニル単量体を使用することができる。具体的にはステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、ステレン系単量体や、ステレン系単量体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0014】結着樹脂を製造するにあたり、架橋性単量体や架橋性重合体などの架橋性化合物を重合性単量体と共に用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1, 4-ブタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由来の（メタ）アクリレート；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のその他のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリマー（水酸基含有ポリエチレン、水酸基含有ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）と、アクリル酸やメタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸とのエステル等を挙げることができる。これらの架橋性単量体および架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、重合性単量体100重量部当たり、通常

10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。こうした重合性単量体や架橋性化合物が重合して結着樹脂となる。

【0015】結着樹脂を製造するために用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパープチルネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシビラート、*t*-ヘキシルパーオキシビラート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0016】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。また、結着樹脂を製造するにあたり、更に分子量調整剤などを添加することもできる。

【0017】着色粒子に含まれる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および/または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものを用いる。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、環境安全上の問題が起こることがある。

【0018】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー-3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。

【0019】マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮

合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC.I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C.I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0020】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC.I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して1~10重量部である。

【0021】トナーの性能を向上させるため、離型剤や負帯電性の帯電制御剤などが添加できる。

【0022】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシャートロプショワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトルテトラミリストール、ペンタエリスリトルテトラバルミテート、ジペンタエリスリトルヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0023】これらのうち、合成ワックス（特にフィッシャートロプショワックス）、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~200℃、好ましくは40~160℃、更に好ましくは50~120℃の範囲にあるペンタエリスリトルエスチルや、同吸熱ピーク温度が50~80℃の範囲にあるジペンタエリスリトルエスチルなどの多価エスチル化合物が、トナーとしての定着-剥離性バランスの面で特に好ましく、その中でも、分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対して25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは、定着温度低下に顕著な効果を示すので

更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、結着樹脂または結着樹脂を得るために用いる重合性単量体100重量部に対して、0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部を用いる。

【0024】帯電制御剤は、トナーの帯電性を向上させるために、着色粒子中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、各種の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤としては、例えば、ボントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）、ボントロンE-81（オリエント化学社製）、ボントロンE-84（オリエント化学社製）、ボントロンE-89（オリエント化学社製）、ボントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ヶ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ヶ谷化学社製）、LR-147（日本カーリット社製）等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御剤（帯電制御樹脂）を用いることができる。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。帯電制御剤は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部の割合で用いられる。

【0025】着色粒子は磁性材料を含有していても良い。この場合使われる材料としては、マグネタイト、γ-酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等があげられる。

【0026】重合法による製造は、通常、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによって行われる。重合を行なうために、反応液に分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミ

ニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオニン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散剤の洗浄後の残存性が少なく、画像の悪い影響が少ないので好適である。

【0027】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。また、水溶性多価金属塩と水酸化アルカリ金属塩の反応比率は水溶性多価金属塩に対する水酸化アルカリ金属塩の化学当量比Aは $0.4 \leq A \leq 1.0$ の範囲である。

【0028】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0029】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用する。この割合が低すぎると、重合体粒子の凝集物が生成し易くなり、逆に、この割合が高すぎると、トナー粒径の分布が広くなるので、分級によって、収率が低下する。

【0030】着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる構造、所謂コアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子とすることができます。コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。コアシェル構造の着色粒子は粉碎法により得られたものでも、懸濁重合法や乳化重合法により得られたものであっても良い。

【0031】コアシェル粒子の場合、コア粒子の体積平均粒径は特に限定されないが、通常 $2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim9\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径（d<sub>v</sub>）／個数平均粒径（d<sub>p</sub>）も特に限定されないが、通常 $1.7$ 以下、好ましくは $1.5$ 以下、より好ましくは $1.3$ 以下である。

【0032】コアシェル粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常 $80/20\sim99.9/0.1$ で使用される。シェル層の割合が上記割合よ

り小さないと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

【0033】コアシェル粒子のシェル層の平均厚みは、通常 $0.001\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$ である。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル構造の着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているだけでもよい。コアシェル粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0034】コアシェル粒子を製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法を採用することができる。特にin situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0035】in situ重合法によるカプセルトナーの製造法を以下に説明する。分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体（コア用重合性単量体）、着色剤、および本発明に係わる上述した離型剤を含有する重合性単量体組成物（コア用単量体組成物）を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造し、更に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでカプセルトナーを得ることができる。コア粒子は、上述した懸濁重合法により得られるトナーと同じ要領で得ることができる。

【0036】コア用単量体として、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常 $60^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $40\sim60^\circ\text{C}$ の重合体を形成しうるものがコア用単量体として好適である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆にガラス転移温度が低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は1種または2種以上を組み合わせて使用することが多い。

【0037】カプセルトナーの場合、コア粒子の体積平均粒径は、通常 $2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim9\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim8\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。また、体積平均粒径（d<sub>v</sub>）／個数平均粒径（d<sub>p</sub>）は、通常 $1.7$ 以下、好ましくは $1.5$ 以下、より好ましくは $1.3$ 以下である。こうした粒径や粒径分布を持つトナーは、上述した懸濁重合によって得ることができる。

【0038】得られたコア粒子に、シェル用単量体を添加し、再び重合することでカプセルトナーのシェル層が

形成される。シェル形成の具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用单量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用单量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用单量体は反応系中に一括して添加する、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0039】シェル用单量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものであるのが望ましい。シェル用单量体を構成する单量体として、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する单量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。ここでガラス転移温度は、上述の方法と同様にして算出された値である。

【0040】シェル用单量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア粒子用单量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用单量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常50～130℃、好ましくは60～120℃、より好ましくは80～110℃である。コア粒子用单量体からなる重合体とシェル用单量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。

【0041】シェル用单量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用单量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用单量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0042】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.01～1重量%である。

【0043】コア用单量体およびシェル用单量体は、通常80/20～99.9/0.1(重量比)で使用される。シェル用单量体の割合が過小であると保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると定着温度の低減の改善効果が小さくなる。

【0044】本発明に使用される外添剤は、該外添剤が

一次粒子の個数平均粒径5～30nmであり、且つテトラヒドロフラン抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下であるシロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)を含有する。

【0045】シロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)の一次粒子の好ましい平均粒径は5～25nm、更に好ましくは5～20nmである。一次粒子の個数平均粒径が小さいと流動性が良くなり過ぎ、カブリが発生し易くなり、逆に大きいと流動性が悪くなりカスレが発生し易くなる。また、テトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量は、1重量%以下、好ましくは0.5重量%である。抽出されるシロキサン化合物量が1重量%より多くなるとカブリが発生し易くなる。抽出量は後述の方法によって求めた。

【0046】シリカ微粒子(A)は、メタノール法という方法で測定される疎水化度が通常30～90%、好ましくは40～80%である。疎水化度が小さいと環境による影響が大きく、特に高温高湿条件下でカブリが発生し易くなることがある。

【0047】本発明で使用するシロキサン化合物で疎水化処理されたシリカ微粒子(A)は、市販のものを使用できるが、例えば、特開平7-330324号公報に記載されている方法、具体的には熱分解法により得られた珪酸(シリカ)に、トリメチルシロキシ基で末端封鎖された難揮発性のポリジメチルシロキサン(シリル化剤)を液状で細かく噴霧されたエアロゾルの形で混合し、180℃で15分間攪拌した後、乾燥機中で300℃で120分間軽度の窒素を流しながら精製させることによって得ることが可能である。この方法により処理されたシリカ微粒子を外添剤として使用することで、何故にカブリが改善されるか定かではないが、恐らく、このような特定のシロキサン化合物を特定の反応条件にすることによって、シリカ微粒子の表面に存在する吸水性の高いシラノール基が、シリル化剤と効率良く反応して(化学的に固着される)、シロキサン基が導入され疎水性が高まる為に環境(大気中の湿度)に影響され難くなり、カブリが改善できると推定している。

【0048】着色粒子100重量部に対して、シリカ微粒子(A)の添加量は、通常0.1～3.0重量部、好ましくは0.2～2.0重量部用いる。添加量が少ないと流動性が低下し、カスレが発生し易くなり、逆に多いと流動性が良くなり過ぎてカブリが発生し易くなる。

【0049】本発明ではシリカ微粒子(B)を外添剤に含有させることが好ましく、その一次粒子の個数平均粒径は、通常30～100nm、好ましくは30～60nm、更に好ましくは30～50nmである。一次粒子の個数平均粒径が小さいと研磨効果が小さくなり、フィルミングの発生を押さえられなくなり、逆に大きいと流動性が悪くなり、カスレが発生し易くなる。

【0050】シリカ微粒子(B)も、シリカ微粒子

(A) と同様に、メタノール法で測定される疎水化度が通常30~90%、好ましくは40~80%である。疎水化度が小さいと環境による影響が大きく、特に高温高湿条件下でカブリが発生し易くなることがある。疎水化処理されたシリカ微粒子(B)は、特に限定されないが、シランカップリング剤やシロキサン化合物で処理されたものを使用することが好ましい。

【0051】着色粒子100重量部に対して、シリカ微粒子(B)の添加量は、通常0.05~1.0重量部、好ましくは0.1~0.5重量部用いる。添加量が少ないと研磨効果が小さくなり、フィルミングの発生を押さえられなくなり、逆に多いと流動性が悪くなり、カスレが発生し易くなる。

【0052】また、本発明の外添剤には有機微粒子を含有させることができが好ましく、その個数平均粒径は、通常0.1~0.8μm、好ましくは0.2~0.6μmである。個数平均粒径が小さいとフィルミングの発生が防止できないことがあり、逆に大きいと流動性が低下することがある。

【0053】有機微粒子のガラス転移温度は特に限定されないが、粒子同士のブロッキングを抑制するという点から、微粒子を構成する化合物のガラス転移温度は、通常60~250℃、好ましくは80~200℃である。有機微粒子を構成する化合物として、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、ウレタン重合体、ポリアミド重合体、塩化ビニル重合体、塩化ビニリデン重合体、セルロース等が挙げられ、これらの中でも、メタクリル酸エステル重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体が好ましい。具体的には、メタクリル酸メチル重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体が挙げら、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコアシェル型粒子が好ましい。

【0054】有機微粒子の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05~1重量部、好ましくは0.1~0.5重量部である。この量が少ないとフィルミングが起こり易く、逆に多くなると流動性が悪くなりカスレ易くなることがある。

【0055】本発明においては、外添剤として、上記したシリカ微粒子、有機微粒子以外に無機微粒子を添加することができる。無機微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられ、これらは全外添剤量の20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で併用することができる。

【0056】本発明の電子写真現像用トナーは、着色粒子と外添剤を、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機で混合することにより得られる。

【0057】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

#### 【0058】[評価方法]

(体積平均粒径と粒径分布) 着色粒子の体積平均粒径(d<sub>v</sub>)及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径(d<sub>p</sub>)との比(d<sub>v</sub>/d<sub>p</sub>)は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャーダ: 100μm、媒体: イソトンII、濃度10%、測定粒子個数: 100000個の条件で行った。

(個数平均粒径) シリカ、有機微粒子の個数平均粒径は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID[(株)ニレコ製]により、フレーム面積に対する粒子の面積率: 最大2%、トータル処理粒子数: 100個の条件で円相当径を算出し、その平均値を求めた。

【0059】(球形度) 粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S<sub>c</sub>)を粒子の実質投影面積(S<sub>r</sub>)で割った値の球形度(S<sub>c</sub>/S<sub>r</sub>)は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID[(株)ニレコ製]により、フレーム面積に対する粒子の面積率: 最大2%、トータル処理粒子数: 100個の条件で測定し、計算した100個についての平均値である。

【0060】(疎水化度) メタノール法による疎水化度は次に示す測定方法に従って求める。処理された無機微粒子0.2gを500mlのビーカーに秤取り、純水50mlを加え、マグネットィックスターラーで攪拌しながら、液面下へメタノールを加えていく。液面上に試料が認められなくなった点を終点とし、次式により疎水化度を算出する。

$$\text{疎水化度} (\%) = (X / (50 + X)) \times 100$$

X: メタノール使用量(ml)

(THF抽出量) シリカ微粒子25gをテトラヒドロフラン(THF)100g中に入れ、攪拌、超音波処理を施した後、加圧濾過によりろ液を採取する。ろ液の原子吸光分析により、ケイ素化合物含有量を測定した。一方、ろ液をロータリーエバボレーターで10倍に濃縮し、ガスクロマトグラフィーを使用して、シロキサン化合物の含有量を測定する。このシロキサン化合物の含有量から、試料として使用したシリカ微粒子に対する比率を算出する。

【0061】(カブリ) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(20枚機)にコピー用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度23℃及び湿度50%の(N/N)環境、温度35℃及び湿度80%の(H/H)環境、温度10℃及び湿度2

0 %の (L/L) 環境の各環境下で一昼夜放置後、5 %印字濃度で連続印字を行い、印刷初期後（10枚印字時）と3万枚印字後に、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上の非画像部のトナーを粘着テープ（住友シリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）に付着させた。それを印字用紙に貼り付け、その白色度（B）を白色度計（日本電色製）で測定した。同様に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度（A）を測定した。カブリ値は、カブリ（%） = (A-B) の計算式で算出した。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。

【0062】（使用した市販シリカの概要）

シリカ-A 1

オクタメチルシクロテトラシロキサンで疎水化処理された、一次粒径 14 nm、疎水化度 75 %、THF で抽出されるシロキサン化合物量が 0.1 % の日本エロジル社製シリカ（製品名：R-104）。

シリカ-A 2

オクタメチルシクロテトラシロキサンで疎水化処理された、一次粒径 7 nm、疎水化度 65 %、THF で抽出されるシロキサン化合物量が 0.05 % の日本エロジル社製シリカ（製品名：R-106）。

シリカ-B 1

ポリジメチルシロキサン及びヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された、一次粒径 40 nm、疎水化度 77 %、THF で抽出されるシロキサン化合物量が 0.08 % のクラリアント社製シリカ（製品名：HDK-H05 TX）。

シリカ-B 2

ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された、一次粒径 40 nm、疎水化度 67 %、THF で抽出されるシロキサン化合物量が 0 % の日本エロジル社製シリカ（商品名：RX50）。

シリカ-C 1

ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された、一次粒径 7 nm、疎水化度 67 %、THF で抽出されるシロキサン化合物量が 0 % の日本エロジル社製シリカ（商品名：RX300）。

シリカ-C 2

シリコーンオイルで疎水化処理された、一次粒径 14 nm、疎水化度 64 %、THF で抽出されるシロキサン化合物量が 2.6 % のデグサ社製シリカ（製品名：R-202）。

【0063】（参考例1）窒素置換した攪拌機付きの反応容器に、スチレン 100 部、スチレンスルホン酸ナトリウム 2.5 部、塩化ナトリウム 1.5 部、イオン交換水 4000 部を添加して混合した後、80 °C に昇温する。昇温後、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオニアミド]（商品名；「VA-80」、和光純薬社製）の 3 % 水溶液 50

0 部を添加して重合を開始した。途中、重合転化率を測定しながら、転化率が 30 % に達した時点で、t-ドデシルメルカプタン 0.1 部を添加し、重合開始から 7 時間後に転化率を測定すると 98 % であった。次に、メタクリル酸メチル 400 部を 15 分掛けで添加し、更に 3 時間重合を続けた後に水冷して重合を停止させて、コアシェル型の有機微粒子の分散液を得た。この時、重合転化率は 97 %、有機微粒子の個数平均粒径は 0.38 μm、球形度は 1.13 であった。

【0064】（実施例1）スチレン 83 部、n-ブチルアクリレート 17 部、カーボンブラック（商品名「#25B」、三菱化学社製；一次粒径 40 nm）6 部、帶電制御剤（商品名「スピロンブラック TRH」、保土ヶ谷化学社製）0.5 部、ジビニルベンゼン 0.6 部、t-ドデシルメルカプタン 1 部、およびサゾールワックス（商品名「パラフリント スプレー 30」、サゾール社製）2 部を室温下、ビーズミルで分散させ、均一混合液を得た。前記混合液を攪拌しながら、重合開始剤 t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート（商品名；「パープチルO」日本油脂社製）5 部を添加し、液滴が均一になるまで攪拌を継続した。

【0065】他方、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）4.8 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。上記コロイドに、上記重合性单量体組成物を投入し TK ホモミキサーを用いて 12000 rpm の回転数で高剪断攪拌して、重合性单量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した重合性单量体混合物の分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90 °C で重合反応を開始させ、8 時間重合した後冷却し、重合体粒子の分散液を得た。

【0066】上記により得た重合体粒子の分散液を攪拌しながら、硫酸を添加し pH を 4 以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45 °C で 2 昼夜乾燥を行い、着色粒子を得た。着色粒子の体積平均粒径は 7.8 μm、粒径分布の指標である体積平均粒径 (d v) / 個数平均粒径 (d p) は 1.25、球形度は 1.15 であった。

【0067】得られた着色粒子 100 部と、一次粒子の個数平均粒径 14 nm、疎水化度 75 %、テトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が 0.1 % のオクタメチルシクロテトラシロキサンで疎水化処理されたシリカ微粒子 A 1（商品名「R-104」、日本エロジル社製）0.5 部と、一次粒子の個数平均粒径 40 nm、疎水化度 77 % のシリカ微粒子 B 1（商品名「HD

K-h05TX」、クラリアント社製) 2.0部と、参考例1で得られた有機微粒子0.5部とを、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400 rpmで混合し、静電荷像現像トナーを得た。得られたトナーについて、\*

【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
着色粒子	100	100	100	100	100
外添剤					
小粒径シリカ(A)					
シリカ-A1	0.5	—	0.5	—	—
シリカ-A2	—	0.5	—	—	—
大粒径シリカ(B)					
シリカ-B1	2.0	2.0	—	2.0	2.0
シリカ-B2	—	—	2.0	—	—
その他のシリカ(C)					
シリカ-C1	—	—	—	0.5	—
シリカ-C2	—	—	—	—	0.5
有機微粒子	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カブリ					
3万枚印字(N/N)	4	8	13	42	28
3万枚印字(H/H)	8	12	16	56	34

【0069】(実施例2～3、比較例1～2)外添剤を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に示す。

【0070】表1のトナーの評価結果から、以下のこと  
がわかる。外添剤にヘキサメチルジシラザンで疎水化処理されたシリカ微粒子を使用した比較例1のトナーは、カブリが発生しやすい。外添剤にシロキサン化合物で疎水化処理されているが、テトラヒドロフラン抽出されるシロキサン化合物量が1重量%より多いシリカ微粒子を使

\*印字評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0068】

## 【表1】

用した比較例2のトナーは、カブリが発生しやすい。これに対して、本発明の実施例1～3のトナーは、印字枚数が増加しても、カブリが発生し難いことがわかる。

## 【0071】

【発明の効果】本発明によれば、様々な環境、特に高温高湿下において、印字枚数が増加してもカブリがなく、印字濃度が高い画像を得ることができるトナーを提供される。